

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. September 2002 (26.09.2002)

PCT

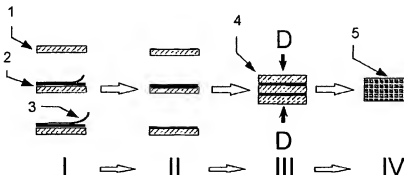
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/074715 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C04B 37/00, B32B 18/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02263
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. März 2002 (02.03.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 13 361.8 20. März 2001 (20.03.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TESA AG (DE/DE); Quickbornstrasse 24, 22531 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder: ROOSEN, Andreas (DE/DE); Jordanweg 9, 91054 Erlangen (DE).
- (73) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHRÖDER, Andreas (DE/DE); Dorotheenstrasse 106, 22301 Hamburg (DE). ZÖLLNER, Stephan (DE/DE); Osterkamp 11, 22043 Hamburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse 24, 22531 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR JOINING CERAMIC GREEN BODIES USING A TRANSFER TAPE AND CONVERSION OF BONDED GREEN BODY INTO A CERAMIC BODY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBINDUNG KERAMISCHER GRÜNKÖRPER UNTER VERWENDUNG EINES TRANSFERTAPES UND ÜBERFÜHRUNG DIESER VERKLEBTEN GRÜNKÖRPER IN EINEN KERAMIKKÖRPER



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic green body consisting of at least two ceramic bodies that are bonded together. The invention is characterised in that the green body is produced using an adhesive tape that consists of an adhesive film located on a release liner.

(57) Zusammenfassung: Keramischer Grünkörper aus mindestens zwei, miteinander verklebten, keramischen Grünkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die Grünkörper unter Verwendung eines Klebebandes, das aus einem auf einem Release liner befindlichen Klebefilm besteht, hergestellt ist.

WO 02/074715 A1

Beschreibung

Verfahren zur Verbindung keramischer Grünkörper unter Verwendung eines Transfertapes und Überführung dieser verklebten Grünkörper in einen Keramikkörper

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer stoffschlüssigen Verbindung zwischen keramischen oder pulvermetallurgischen Grünkörpern, so daß diese nach dem Sintern fest miteinander verbunden sind. Das Verfahren eignet sich insbesondere zum Laminieren von keramischen Grünfolien zur Herstellung von Funktions- und Ingenieurkeramiken wie zum Beispiel hochintegrierte Mehrlagenschaltungen, Gehäuse, Kondensatoren, Aktoren, Sensoren, HT-Brennstoffzellen, Wärmetauscher u.a. /88 Roo/, /96 Hel/. Des weiteren betrifft die Erfindung die keramischen Grünkörper sowie deren Verwendung.

Grundlage der keramischen Laminiertechnik sind keramische Grünfolien, die durch das Foliengießen hergestellt werden /88 Roo/, /96 Hel/. Die Grünfolien sind zwischen 10 µm und 2 mm stark und bestehen aus Keramikpulver, das in eine Polymermatrix, häufig auf Basis von Polyvinylbutyral (PVB), eingebettet ist. Zugefügte Weichmacher geben der Folie eine gewisse Flexibilität. Vor dem Laminieren können die einzelnen Lagen der zu laminierenden Grünfolien je nach Anwendung strukturiert werden, d.h., mit Durchführungen oder anderen Aussparungen bzw. Strukturen versehen und mit Metallpasten bedruckt werden.

Eine Möglichkeit der Lamination stellt das Thermokompressionsverfahren dar, wobei unter Druck und Temperatur laminiert wird. Bei diesem Verfahren werden die Folien gestapelt und dann unter Drücken zwischen 15 MPa /86 Boc/ und 100 MPa /95 Tuf/ bei

Temperaturen zwischen 60 °C /86 Boc/ und ca. 110 °C /97 Cha/ verpreßt /94 Ree/. Die erhöhte Temperatur ist zur Erweichung des Binders (Polymers) nötig. Bei der Thermokompression unter isostatischen Bedingungen werden Drücke bis 400 MPa eingesetzt. Druck und Temperatur sind voneinander abhängig: Eine niedrige Temperatur erfordert einen höheren Druck; umgekehrt gilt das gleiche.

Es ist für einen guten, fehlerfreien Verbund wichtig /96 Hel/, daß sich beim Laminieren die Pulverteilchen in den sich berührenden Grünfolienoberflächen reorientieren und es zu einer Verzahnung der Pulverpartikel in den Kontaktflächen zwischen den Folien kommt. Die Triebkraft für die Umlagerung der Pulverkörner ist der von außen angelegte Druck in Verbindung mit der Erweichung des Polymers. Um eine Reorientierung zu ermöglichen, sind einige Anforderungen an die Grünfolie zu stellen. Die relativen Volumina der Poren, des Pulvers und des Binders müssen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen /96 Hel/.

Die Nachteile dieses Thermokompressionsverfahrens sind

- der Zeitaufwand, da der Druck je nach Anzahl der Lagen für einige Zeit bei erhöhter Temperatur zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts innerhalb der zu laminierenden Folien-Stapels gehalten werden muß.
Damit ist von vornherein ein kontinuierlicher Prozeß ausgeschlossen.
- erhöhter Druck und Temperatur der Thermokompression, die zu einem Massefluß führen, der Verformungen der ursprünglichen Geometrie mit sich bringt.
Deshalb muß zur Vermeidung der Verformung des Laminats in Länge, Breite und Dicke Formwerkzeuge (Matrizen) eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Hohlraumstrukturen über den schichtweisen Aufbau von strukturierten Laminaten (Wärmetauscher /87 Hei/) kommt es zu weiteren Problemen.

- Beim Aufbau von Schichtstrukturen werden zum Teil Aussparungen in die Grünfolien gestanzt. Durch Aufeinanderschichtung der einzelnen Lagen und deren Verbindung über Lamination entstehen dann zum Beispiel im Fall des Wärmetauschers Kanalsysteme. Bei Anwendung der Thermokompression entsteht durch die Kavitäten in den Grünfolien eine inhomogene Druckverteilung in Laminat mit teilweise ungenügendem Druckdurchgriff, die zu einer ungenügenden Lamination und damit zu

unerwünschten Delaminationen führt, d.h., die Folienlagen sind nach dem Sintern nicht durchgängig miteinander verbunden, die Schädigungszonen führen zu Eigenschaftsänderungen, wodurch das Teil Ausschuß darstellt.

- Besonders problematisch ist es, feine Strukturen, beispielsweise Waben oder sehr feine Leiterbahnstrukturen im Laminat zu realisieren, da diese durch den aufgetragenen Druck und Temperatur durch den damit verbundenen Massefluß zerstört werden.
- Die Methode benötigt bestimmte Gefüge der Grünfolien hinsichtlich des Verhältnisses von Poren, Pulver und Binder zueinander.
- Auf Binder, die bei Folien auf Wasserbasis zum Einsatz kommen, spricht die Thermokompression weniger gut an als auf Folien, die aus Schlickern auf Basis von organischen Lösemitteln hergestellt wurden.

Im Rahmen des Thermokompressionsverfahrens ist bisher versucht worden, diese Probleme mit Laminierhilfen zu überwinden, die im wesentlichen Lösemittel und Binder enthalten. Sie haben die Funktion, die Grünfolien oberflächlich anzulösen, so daß mit geringeren Drücken und Temperaturen gearbeitet werden kann. Nachteil ist, daß die Aufbringung der Laminierhilfe einen zusätzlichen Arbeitsschritt erfordert und daß durch das Anlösen des Binders das Laminat leichter verformt werden kann. Die o.g. Temperatur- und Druckbereiche beziehen sich auch auf den Einsatz von Laminierhilfen.

Dieses Problem wurde mit der Einführung des sogenannten „Kalt-Niederdruck-Laminationsverfahren“ behoben, wie es in der DE 197 25 948 A1 offenbart ist, (siehe auch /99 Piw/). Bei diesem Verfahren werden die unbedruckten oder bedruckten Grünfolien unter Verwendung eines Doppelklebebandes (beidseitig klebend) miteinander bei Raumtemperatur unter leichtem Druck (Handdruck) miteinander verklebt. Der Trägerfilm erlaubt das Fügen der Grünfolien zu dichtgesinterten Körpern, ohne daß beim Laminieren eine Verzahnung der Partikel (siehe Thermokompression: Druck und Temperatur) vorliegt.

Im Gegensatz dazu sind im Falle der Kalt-Niederdruck-Lamination die Grünfolien nach dem Verkleben durch einen polymeren Trägerfilm voneinander getrennt. Dieser Trägerfilm ist dafür verantwortlich, daß es im weiteren Ausheiz- und Sinterverlauf trotzdem zu einem Verbund der beiden Folien kommt. Der Film wird bei höheren Temperaturen zu einer dünnflüssigen Schmelze. Die Schmelze wird durch die Kapillarität des keramischen Körpers (Porenstruktur), in dem die anderen organischen Hilfsstoffe bereits weitestgehend ausgeheizt sind, in die Porengänge gesogen. Die dabei auftretenden Kapillarkräfte ziehen die beiden Körper aneinander. In der flüssigen Polymerschmelze können sich die keramischen Pulvertellchen ineinanderschieben, es kommt zu der geforderten Verzahnung. Dazu müssen die keramischen Pulvertellchen frei beweglich sein, also die organischen Additive, die in der Grünfolie enthalten sind, weitestgehend ausgetrieben sein, und es darf noch keine Halsbildung beim Sintern aufgetreten sein, die ebenfalls die Beweglichkeit herabsetzen würde.

Bei diesem Verfahren wird der nötige Druck zum Verzahn der einzelnen keramischen Folienlagen nicht von außen durch Pressen bei gleichzeitig erhöhter Temperatur aufgebracht, sondern zwischen den Lagen durch die Kapillarkräfte erzeugt, die durch die Ausbildung der Polymerschmelze entstehen, also im Grünkörpergefüge, d.h. in situ.

Die Vorteile des Verfahrens liegen auf der Hand:

- Die Lamination erfolgt bei Raumtemperatur und sehr geringen Drücken. Dieses ist zeit- und energiesparend, da das Aufheizen und Halten bei einer erhöhten Temperatur entfällt.
- Dadurch entfällt gegenüber der Thermokompression die Wartezeit zum Ausgleich einer erhöhten Temperatur. Dadurch ist eine kontinuierliche Fertigung von Laminaten möglich. Sowohl die Grünfolie, als auch das Doppelklebeband können von Rollen abgezogen werden.
- Bei Raumtemperatur ist der Binder der Grünfolie noch nicht erweicht, so daß das Laminieren ohne Formwerkzeug durchgeführt werden kann. Dadurch können Werkzeugkosten eingespart werden.
- Da der Binder nicht erweicht, tritt auch kein Massefluß auf. Dadurch lassen sich auch komplizierte, dreidimensionale Hohlraumstrukturen realisieren.
- Da der Druck zum Verzahn der Folienlagen durch Kapillarkräfte erzeugt wird, liegt er überall im Laminat gleich verteilt vor und dies auch in komplexen Strukturen mit

Hohlräumen oder sehr feinen Leiterbahnen. Deshalb entstehen keine Delaminationen oder Nahtstellen im Material.

- Das Verfahren funktioniert auch im Falle von Folien, die auf Wasserbasis hergestellt wurden.
- Darüber hinaus lassen sich mit dieser Methode auch andere keramische Grünkörper miteinander verbinden.

Nachteil des Verfahrens mit dem Einsatz von doppelseitigen Klebebändern ist die Dicke des doppelklebenden Bandes und damit die Materialmenge, die in dem keramischen Ausheizprozeß ausgebrannt werden muß. Dabei hat der Kleber nur die Funktion des Klebens, während der Trägerfilm eine Polymerschmelze bilden muß, die für den einwandfreien Resultat der verklebten Folien ausschlaggebend ist. In dem Prozeß muß zunächst der Kleber ausgebrannt werden, bevor aus der Trägerfolie die Polymerschmelze entsteht.

Dieses Verfahren wird verbessert, in dem das doppelte Klebeband durch eine aufdruckbare Klebemasse ersetzt wird. Der flüssige Kleber kann durch ein Siebdruckverfahren auf die zu verbindenden Folien gebracht werden, wobei Siebdruckverfahren in der keramischen Folientechnologie zur Metallisierung bereits prozeßintegriert sind. Bei dem Verfahren kann die Viskosität des Klebers in gewissen Grenzen angepaßt werden.

Nachteil des Verfahrens für siebdruckfähige Kleber ist die Erzeugung einer klebenden Schicht, die extrem staubempfindlich ist. In der Keramik müssen derartige Staubpartikel von den Funktionsflächen der Grünfolien ferngehalten werden, da diese die kleinen Strukturen zerstören und zu Fehlstellen (Poren) in der gesinterten Keramik führen, was die Festigkeit drastisch herabsetzt (Keramik ist ein spröder Werkstoff). Damit muß eine mit Kleber siebbedruckte Folie direkt weiterverarbeitet werden, d.h., eine in Fertigungen häufig erwünschte Zwischenlagerung, die auch ein Stapeln beinhaltet, ist nicht möglich. Ferner erfordert der Siebdruck von Klebern einen Trockenschritt, um das in deutlichen Mengen eingesetzte Lösemittel wieder auszutreiben. Ferner führt der Auftrag von Lösemitteln auf die Folien zu einem Quellen der Grünfolien, das schon beim Siebdruck der Metallisierungen als ungünstig bewertet wird.

Literatur:

- /86 Boc/ P. Boch, C. Chartier, M. Huttepain, "Tape Casting of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Laminated Composites", J. Am. Ceram. Soc. 69 [8] (1986) C191-C192
- /87 Hei/ J. Heinrich, J. Huber, H. Schelter, R. Ganz, R. Golly, S. Foerster, P. Quell, "Compact Ceramic Heat-Exchangers: Design, Fabrication and Testing", Brit. Ceram. Trans. J. 86 [6] (1987) 178-182
- /88 Roo/ A. Roosen, Basic requirements for tape casting of ceramic powders, in Ceram. Transactions, Vol. 1, Part B, Ceramic Powder Science, Am. Ceram. Soc., Inc., Columbus, OH, 1988, pp. 675-692
- /89 Cim/ M.J. Cima, M. Dudziak, J.A. Lewis, "Observation of Poly(vinyl Butyral) Dibutyl Phthalate Binder Capillary Migration", J. Am. Ceram. Soc., 72 [6] (1989), 1087-1090
- /94 Ree/ J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1994
- /95 Tuf/ S. Tuffé, D.S. Wilkinson, "MoSi₂-Based Sandwich Composite Made by Tape-Casting", J. Am. Ceram. Soc., 78 [11] (1995), 2967-2972
- /96 Hel/ H. Hellebrand, "Tape Casting"; pp 189-265 in Materials Science and Technology, Vol. 17 A, Processing of ceramics, Part 1, ed R.J. Brook, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, FRG 1996
- /97. Cha/ T. Chartier T. Rouxel, "Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties", J. Eur. Ceram. Soc. 17 [2-3] (1997), 299-308

/99 Piw/ M. Piwonski, A. Roosen, Low Pressure Lamination of Ceramic Green Tapes by Gluing at Room Temperature. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999, 19, 263-270

Die Aufgabe der Erfindung ist es, einen keramischen Grünkörper zur Verfügung zu stellen, der aus einer weiteren verfahrenstechnischen Vereinfachung der Kalt-Niederdruck-Lamination stammt, um somit die Nachteile des Standes der Technik zu beheben.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen keramischen Grünkörper, wie er im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen des Grünkörpers sowie Verfahren zur Herstellung desselben, schließlich noch Verwendungsvorschläge

Eine elegantere Methode als die Verwendung von doppelseitigen Klebebändern oder von Siebdruckpasten ist die Verwendung eines Klebebands, das aus einem auf einem Releaseliner aufgetragenen Klebefilm besteht, ein sogenanntes Transfertape.

Das doppelseitige Klebeband besteht aus zwei Klebschichten, die auf einem Träger aufgebracht sind und mit Abdeckfolien zum Schutz der Klebschichten versehen sind, die vor dem Verkleben abgezogen werden. Beim Kalt-Niederdruckverfahren dient die Klebschichten zur Fixierung und vorübergehenden Verbindung der miteinander zu laminierenden keramischen Grünkörper. Der innengelegene Trägerfilm dient im späteren Verlauf des Ausheizens der organischen Bestandteile zur Bildung einer flüssigen Phase, die Kapillarkräfte verursacht (s.o.). Durch diesen mehrschichtigen Aufbau ist das Klebeband relativ dick.

Ein viel einfacherer Aufbau ergibt sich, wenn man ein Transfertape verwendet. Dieses Klebeband besteht aus einem Klebefilm, der sich auf einem Releaseliner befindet, der den Klebefilm im Sinne einer Abdeckfolie schützt. Dieser Klebefilm wird auf einen der zu verklebenden Grünkörper aufgebracht und der Liner kann jederzeit vor Verwendung

abgezogen werden. Damit befindet sich zwischen den beiden keramischen Grünkörpern nur noch ein Klebefilm.

Dieser monolithische Klebefilm vereint die zwei Anforderungen, die das doppelseitige Klebeband mit seinen drei Schichten erfüllt, in einer Schicht.

- Er verklebt die miteinander zu verbindenden Folien bei Temperaturen $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und
- er bildet eine flüssige Phase bei erhöhten Temperaturen zur Ausbildung von Kapillarkräften.

Dies wird im Folgenden näher erläutert:

Dieser Klebefilm (Transferfilm) sollte bestimmte Anforderungen erfüllen. Bei Verwendungstemperatur sollte er haftklebrig sein, damit er auf die Grünfolie übertragen werden kann. Dies kann durch Umkaschieren an einem Laminator oder anderem üblich verwendetem Equipment geschehen. In einigen Fällen kann es besonders günstig sein, wenn Wärme und leichter Druck für diesen Vorgang angewendet wird.

Der Klebefilm ist einer bevorzugten Ausführungsform besonders dünn, damit nicht zuviel überflüssiges Material beim Binderausbrand bzw. Sintervorgang ausgetrieben werden muß. Geeignete und somit bevorzugte Schichtdicken sind 2 bis 50 μm , besonders bevorzugt 5 bis 25 μm .

Ein ganz besonders günstiges Laminierungsergebnis wird erhalten, wenn der Klebefilm oder das Klebeband orientiert ist. Ein in x-y Richtung vor der Verfestigung bzw. Vernetzung orientierter Klebefilm schrumpft bei Erwärmung, so daß neben der Ausbildung von Kapillarkräften eine zusätzliche Anziehung des Laminierguts die Folge ist.

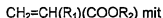
Der Haftkleber muß so beschaffen sein, daß er bei höheren Temperaturen so stark verflüssigt, daß die Masseschmelze in die Keramikporen einfließen kann, damit sich notwendige Kapillarkräfte in den porösen Grünkörpern ausbilden. Ein günstiger Temperaturbereich ist $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Erst danach wird der Kleber vollständig zersetzt.

Es wurde gefunden, daß insbesondere Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten diesen Anforderungen genügen. Die Zusammensetzung der entsprechenden

Comonomere wird so gewählt, daß die resultierenden Haftklebmassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen.

Bevorzugte Edukte für den Klebefilm ist eine Mischung aus

- a) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend der allgemeinen Formel



$\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und

$\text{R}_2 =$ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und

- b) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, wobei der Haftklebmasse noch weitere Komponenten zugesetzt sein können.

Günstig ist es, die Zusammensetzung der Haftklebmasse dabei derart zu wählen, daß die Komponente a) mit einem Anteil von 70 bis 99 Gew.-%, insbesondere von 80 bis 99 Gew.-%, und/oder die Komponente b) mit einem Anteil von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20 Gew.-%, wobei die Summe dieser Komponenten und gegebenenfalls weiterer Komponenten oder Zusatzstoffe sich zu 100 Gew.-% addiert.

Zur Herstellung der Acrylathaftklebmasse wird eine radikalische Polymerisation durchgeführt. Die radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in Wasser, in Mischungen aus organischen Lösungsmitteln oder aus organischen Lösungsmitteln und Wasser, oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt –je nach Umsatz und Temperatur– zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen, wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen, eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation ist es vorteilhaft, Thiole als weitere Regler zur Molekulargewichtssenkung

und Verringerung der Polydispersität einzusetzen. Als sogenannte Polymerisationsregler können zum Beispiel Alkohole und Ether verwendet werden.

Die Polymerisation zur Herstellung der Acrylathafklebemasse kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen und für das Arbeiten unter N_2 -Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

Nach der Polymerisation in Lösung kann das Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt werden, wobei dieser Vorgang bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Polymere können dann in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhaftkleber, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die Polymere in Substanz herzustellen.

Die Polyacrylate können auch zur Verbesserung der klebtechnischen Eigenschaften weiter modifiziert werden. So können zur Kohäsionssteigerung vor der Vernetzung zusätzlich Vernetzer oder Photoinitiatoren hinzugegeben werden, wobei sich als Vernetzer alle bi- oder multifunktionellen Verbindungen einsetzen lassen, deren funktionelle Gruppen mit den Polyacrylaten eine Verknüpfungsreaktion eingehen können. Hier sind insbesondere Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen zu nennen. Für Acrylathotmelts werden multifunktionelle Acrylate bevorzugt, die als Vernetzer während der UV-Härtung oder der Härtung durch ionisierende Strahlung fungieren. Als Photoinitiatoren können beispielsweise Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Thioxanthon-, Triazin-, oder Fluorenderivate eingesetzt werden.

Weiterhin werden die Polymere zur Herstellung von Haftklebmassen optional mit Harzen abgemischt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terphenolharze, C_5 - und C_8 -Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze,

Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

Die Acrylathotmelts beziehungsweise allgemein Klebmassen können des weiteren mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln, Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Compoundierungsmitteln und/oder Beschleunigern abgemischt sein. Dies können auch anorganische Füllstoffe sein.

Für die Herstellung von Klebebändern kann die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet werden, wobei sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird. Besonders vorteilhaft ist, wenn die Masse aus der Schmelze beschichtet wird. Denn dann kann die Schicht in x-y Richtung verschreckt werden. Eine so verstreckte Schicht, insbesondere wenn diese nach der Verstreckung vernetzt wird, kann durch Erwärmen zurückstellen. Diese Rückstellkraft führt zusätzlich zur Kapillarkraft zu einem besseren Laminierungsergebnis. So können auch feinporige Grünfolien laminiert werden.

Besonders vorteilhaft lassen sich die keramischen Grünkörper zur Sinterung von Keramiken verwenden.

Dabei wird der keramische Grünkörper in einer bevorzugten Variante nach dem Verkleben mindestens einer Temperaturbehandlung unterzogen, wobei zunächst die Polymermatrix der Grünfolien zumindest weitgehend thermisch zersetzt und/oder verdunstet wird, anschließend das Transfertape zersetzt wird und wobei anschließend der Grünkörper zu dem eigentlichen keramischen Produkt gesintert wird.

Vorzugsweise erfolgt das Sintern bei Temperaturen von 700 °C bis 2000 °C.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

- Es ist die Übertragung des dreischichtigen Aufbaus des doppelseitigen Klebebandes mit seinen zwei verschiedenen Materialien in einen Klebefilm aus einem Material gelungen. Dieses Material erfüllt die beiden notwendigen Funktionen: Kleben und Ausbildung einer Polymerschmelze.

- Da die Transfertapes dünner als die doppelseitigen Klebebander sind, sinkt damit die Menge der während der gesamten thermischen Behandlung der Keramik (Ausbrand und Sintern) auszutreibenden Organik, was zu erheblichen Vorteilen bei der Ausheizgeschwindigkeit führt und die Gefahr von Schädigungen verringert.
- Des weiteren ist der Kleber anders als Flüssigkleber von der Rolle verarbeitbar. Damit ist auf einfache Weise eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Produktion von Laminaten gegeben. Sowohl die Grünfolie, als auch das Transferklebeband können von Rollen abgezogen werden. Über Walzen können zunächst die einzelnen Grünfolienbahnen mit Klebeband beklebt werden. Nach Abziehen des Silikonpapiers vom Transfertape können dann die einzelnen Lagen über Andruckwalzen verbunden werden. Es entsteht ein endloses Laminat, welches durch Stanzen in kleine Einheiten geteilt werden kann. Dadurch werden hohe Stückzahlen möglich, was die Effizienz steigert und die Stückkosten senkt.
- Die Folien können vor dem Freisetzen der Klebeschicht zur Zwischenlagerung gestapelt und gelagert werden.
- Es ist kein Trockenschritt erforderlich, da das Transfertape nicht flüssig aufgebracht wird.
- Da das Transfertape kein Lösemittel enthält, kann dieses auch nicht in die Grünfolie eindringen. Dadurch tritt kein Aufquellen (Formveränderung) der Folie auf.
- Das Transfertape ist stark verformbar und kann sich damit an Unebenheiten anpassen und nivelliert damit ähnlich wie Flüssigkleber metallisierte Bereiche. Das Tape ist verformbar, da es keinen starren Film wie die doppelseitigen Klebebander enthält.
- Das Verfahren weist als Kalt-Niederdruckverfahren alle Vorteile dieses Verfahrens auf, wie sie bereits geschildert worden sind.

Die Funktionsweise dieser Transfertapes basiert darauf, daß sie bei höheren Temperaturen in eine dünnflüssige Schmelze übergehen. Die Schmelze wird durch die Kapillarität des keramischen Körpers, in dem die anderen organischen Hilfsstoffe bereits weitestgehend ausgeheizt sind, in die Porengänge gesogen. Die dabei auftretenden Kapillarkräfte ziehen die beiden Körper aneinander. In der flüssigen Polymerschmelze können sich die keramischen Pulverteilchen ineinanderschieben, es kommt zu der

geforderten Verzahnung. Dazu müssen die keramischen Pulverteilchen frei beweglich sein. Dazu müssen die organischen Additive, die in der Grünfolie enthalten sind, weitestgehend ausgetrieben sein und es darf noch keine Halsbildung beim Sintern aufgetreten sein, die ebenfalls die Beweglichkeit herabsetzen würde.

Das hier anhand von keramischen Grünfolien demonstrierte Verfahren kann allgemein zur Verbindung von keramischen oder pulvermetallurgischen Grünkörpern oder vorgesinterten Körpern mit einer ausreichenden Restporosität angewandt werden.

Das Verfahren besteht aus zwei wesentlichen Schritten:

1. dem Aufbringen des Transferklebebandes sowie das Verkleben der zu verbindenden Körper und
2. der Temperaturbehandlung zum Austreiben der Binder und des Transferklebebandes sowie das anschließende Dichtsintern der Körper.

Vorzugsweise wird also zur Herstellung eines keramischen Körpers zunächst auf einen ersten keramischen Grünkörper zumindest bereichsweise und zumindest einseitig ein Klebeband aufgeklebt, das aus einem auf einem Releaseliner befindlichen Klebefilm besteht. Dann wird der Releaseliner entfernt, abschließend der erste keramische Grünkörper mit dem zweiten keramischen verklebt.

Bei den Grünkörpern handelt es sich in einer hervorragend ausgestalteten Ausführungsform der Erfindung um Grünfolien, vorzugsweise um mindestens zwei miteinander verklebte, keramische Grünfolien, wobei die Grünfolien unmetallisiert oder metallisiert sein können.

Weiter vorzugsweise werden die Grünkörper nach Aufbringen des Klebebandes und Abziehen des Releaseliners durch insbesondere leichten Andruck miteinander verklebt, im Falle von Grünfolien als keramischen Grünkörpern geschieht dies im aufeinander gestapelten Zustand.

Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Beispiels sowie einer Figur näher erläutert werden, ohne damit die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf dem Verkleben der Grünfolienlagen mit einem geeigneten Transferklebeband bei Raumtemperatur. Dieses Transfertape besteht aus einer 30 µm dicken Schicht einer Acrylathafklebemasse auf einem beidseitig silikonisierten Releaseliner. Die Gesamtdicke des Transfertapes beträgt 100 µm. Das Transfertape kann in Lappenform oder aufgewickelt in Form von Rollen vorliegen. Der Releaseliner erlaubt das Aufbringen und Andrücken des Transferklebebandes auf die Grünfolie. Vor dem Verbinden mit einer weiteren Grünfolienlage muß das Silikonpapier abgezogen werden.

Die Acrylathafklebemasse ist ein Copolymer aus 98 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat und 2 Gew.-% Acrylsäure (M_w : 820.000, D: 4.2), das konventionell über eine freie radikalische Polymerisation in Lösung (Aceton/Siedegrenzbenzin 1:1) hergestellt worden ist.

Polymerisation/Transfertapeherstellung

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 392 g 2-Ethylhexylacrylat, 266 g Aceton/Benzin 60.95 (1:1) und 8 g Isopropanol befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,2 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2 h erfolgte die nächste Zugabe von 0,2 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)]. Nach 4 und 8 h wurde mit jeweils 100 g Aceton/Benzin-Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Diese Haftklebemasse wurde an einer Streichanlage auf den Releaseliner (beidseitig silikonisiertes Glassinepapier mit abgestuftem Release) in einer Schicht von 30 µm aus Lösung beschichtet und anschließend 10 min bei 100 °C getrocknet.

Mit dem Transfertape sind eine Vielzahl von Laminierungsversuchen durchgeführt worden. Die dabei verwendete Grünfolie basierte auf Aluminiumoxid mit einer mittleren Korngröße von 3,5 µm und Polyvinylbutyral als Binder, Dibutylphthalat als Weichmacher und

entspricht der Zusammensetzung üblicher Schlickersysteme /88 Roo/. Aus diesem Schlicker wird eine Grünfolie über Foliengießen und Trocknen hergestellt. Die gegossene Folie ist 725 μm dick, und weist eine mittlere Porengröße von 0,6 μm auf. Für die Laminierversuche wurde die Folie zu Quadraten mit einer Kantenlänge von 30 mm geschnitten. In den Versuchen wurden Lamine aus drei Lagen hergestellt.

Den Laminiervorgang mit der Technik illustriert Figur 1. Folgende Verfahrensschritte sind hierbei erforderlich:

- I Aufkleben des Transferklebebandes 2
- II Entfernen des Silikonpapiers
- III Pressen
- IV Sintern

Zum Laminieren wurde auf die einzelnen Grünfolienstücke 1 das Transfertape 2 aufgeklebt. Nach Abziehen des Silikonpapiers 3 wurden die einzelnen Lagen aufeinander geschichtet und unter einem geringen Druck D miteinander zum Laminat 4 verpreßt.

Ein Laminat 4 wurde durch leichtes Andrücken der Folienlagen von Hand hergestellt. Weitere Lamine 4 wurden durch Pressen mit Drücken von 2,5 MPa und 5 MPa realisiert. Die Lamine wurden anschließend mit einem entsprechenden Ofenprogramm ausgeheizt und gesintert, so daß ein monolithischer keramischer Körper 5 entstand, in dem die Transfertapes nicht mehr vorhanden sind. Schliffe der gesinterten Lamine zeigten in allen drei Fällen keinerlei Fehler oder Nahtstellen in den Laminen.

Entscheidend für die Wirksamkeit der neuen Technik ist ein Kleber, der für eine Fixierung der Grünfolien beim Laminieren sorgt. Die Klebmasse ist druckempfindlich, weshalb eine Verbindung schon bei geringen Anpreßdrücken möglich ist. Beim Ausheizen, d.h. bei der Temperaturerhöhung während des Brands, brennt zunächst der Binder in der Grünfolie aus. Das Polymer des Transfertapes bleibt bis ca. 250 °C stabil und bildet dann eine niederviskose Schmelze aus, deren Viskosität aufgrund von Kettenbrechung der Polymermoleküle mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 300 °C konnten

dynamische Viskositäten des Klebers von ca. 30 Pas gemessen werden (zum Vergleich: nach Cima /89 Cima/ zeigt Polyvinylbutyral bei 160 °C eine Viskosität von ca. 5000 Pas). Die Polymer-Schmelze wird durch Abfließen über die Poren der keramischen Schichten und durch Verdampfen kurzketziger Crackprodukte abgebaut.

Dazu können Kleber verwendet werden, die bei dem Ausheizprozeß eine flüssige Phase in einem solchen Temperaturbereich bilden, indem die im Grünkörper verwendeten organischen Hilfsstoffe sich bereits weitestgehend zersetzt oder verflüssigt haben. Die Polymerschmelze führt in dem porösen Kapillarsystem der Grünfolie zu Kapillarkräften, die wiederum als Kapillardruck einen Sog auf die Polymerschmelze ausüben. Diese Kapillarkräfte ziehen die einzelnen Lagen der keramischen Folien zueinander. In der niederviskosen Schmelze können sich die oberflächennahen Pulverteilchen reorientieren, so daß sich bei Annäherung der einzelnen Schichten diese miteinander verzahnen und es zu einem homogenen Verbund kommt. Bei der weiteren Temperaturerhöhung führt die Verdichtung der Körper zur Eliminierung der Grenzfläche zwischen den Körpern, wodurch die Körper fest miteinander verbunden sind und die ursprünglichen Grenzflächen nicht mehr erkennbar sind.

Die im Grünkörper verwendeten organischen Hilfsstoffe sollten sich unterhalb der Verflüssigungstemperatur des Transfertapes in den jeweiligen Grünkörpern zu zersetzen oder verflüssigen beginnen, so daß diese organischen Additive bei der Verflüssigung des Transfertapes die Pulverteilchen nicht mehr fixieren, so daß sie frei beweglich sind.

Der keramische oder pulvermetallurgische Grünkörper sollte eine Porosität von >10 Vol.-% bezüglich der anorganischen Körner aufweisen und die einzelnen Pulverteilchen müssen isoliert voneinander vorliegen, d.h., es darf noch keine Sinterhalbildung stattgefunden haben, so daß die Pulverteilchen vor dem endgültigen Ausbrand der organischen Additive noch gegeneinander verschiebbar sind.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zum Laminieren von keramischen Grünfolien zur Herstellung von Funktions- und Ingenieurkeramiken wie zum Beispiel Gehäuse, hochintegrierten Schaltungen, Kondensatoren, Aktoren, Sensoren, HT-Brennstoffzellen, Wärmetauscher u.a. Die dabei als Zwischenprodukt hergestellten erfindungsgemäßen keramischen Grünkörper werden nach dem Verkleben mindestens einer

Temperaturbehandlung unterzogen, wobei zunächst die Polymermatrix der Grünfolien zumindest weitgehend thermisch zersetzt und/oder verdunstet wird und anschließend das Transfertape zersetzt wird, und wobei anschließend der Grünkörper zu dem eigentlichen keramischen Produkt gesintert wird. Das Sintern erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 700 °C bis 2000 °C.

Patentansprüche

1. Keramischer Grünkörper aus mindestens zwei, miteinander verklebten, keramischen Grünkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die Grünkörper unter Verwendung eines Klebebandes, das aus einem auf einem Releaseliner befindlichen Klebefilm besteht, hergestellt ist.
2. Keramischer Grünkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebefilm eine Schichtdicke von 2 bis 50 µm, bevorzugt 5 bis 25 µm, aufweist.
3. Keramischer Grünkörper nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebefilm orientiert ist.
4. Keramischer Grünkörper nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebefilm aus Copolymeren von Acrylaten und Methacrylaten besteht.
5. Keramischer Grünkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukte für den Klebefilm eine Mischung aus Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ mit $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}_2 =$ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylkette mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, eingesetzt werden.
6. Keramischer Grünkörper nach den Ansprüchen 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Klebefilm Vernetzer und/oder Photoinitiatoren und/oder Harze zugesetzt sind.
7. Keramischer Grünkörper nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebefilm mit einem oder mehreren Additiven wie Alterungsschutzmitteln,

Lichtschutzmitteln, Ozonschutzmitteln, Fettsäuren, Compoundierungsmitteln, Beschleunigern und/oder anorganischen Füllstoffen abgemischt ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Grünkörpers nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst auf einen ersten keramischen Grünkörper zumindest bereichsweise und zumindest einseitig ein Klebeband aufgeklebt wird, das aus einem auf einem Releaseliner befindlichen Klebefilm besteht, daß der Releaseliner entfernt wird, daß der erste keramische Grünkörper mit dem zweiten keramischen verklebt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Grünkörper nach Aufbringen des Klebebandes und Abziehen des Releaseliners durch insbesondere leichten Andruck miteinander verklebt werden.
10. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Grünkörpers nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Grünkörper aus keramischen Grünfolien mit mindestens zwei miteinander verklebten, keramischen Grünfolien hergestellt werden, wobei die Grünfolien unmetallisiert oder metallisiert sein können.
11. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Grünkörpers nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung kontinuierlich von Rollen erfolgt.
12. Verwendung von keramischen Grünkörpern zur Sinterung von Keramiken.
13. Verwendung von keramischen Grünkörpern nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Grünkörper nach dem Verkleben mindestens einer Temperaturbehandlung unterzogen wird, wobei zunächst die Polymermatrix der Grünfolien zumindest weitgehend thermisch zersetzt und/oder verdunstet wird, anschließend das Transfertape zersetzt wird und wobei anschließend der Grünkörper zu dem eigentlichen keramischen Produkt gesintert wird.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen von 700 °C bis 2000 °C erfolgt.

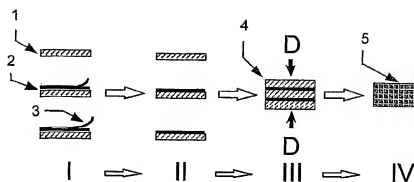


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/02263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B37/00 B32B18/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 533 (C-1114), 27 September 1993 (1993-09-27) & JP 05 148046 A (KIKUSUI KAGAKU KOGYO KK), 15 June 1993 (1993-06-15) abstract	1,2, 7-12,14
X	DE 197 25 948 A (A. ROOSEN) 24 December 1998 (1998-12-24) cited in the application	12-14
A	page 4, line 29-50; claims 1-16	1-11,13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2002

Date of mailing of the international search report

24/07/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/02263

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 05148046	A	15-06-1993	JP	2750790 B2	13-05-1998
DE 19725948	A	24-12-1998	DE	19725948 A1	24-12-1998

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02263

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B37/00 B32B18/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B B32B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 533 (C-1114), 27. September 1993 (1993-09-27) & JP 05 148046 A (KIKUSUI KAGAKU KOGYO KK), 15. Juni 1993 (1993-06-15) Zusammenfassung	1,2, 7-12,14
X	DE 197 25 948 A (A. ROOSEN) 24. Dezember 1998 (1998-12-24) in der Anmeldung erwähnt	12-14
A	Seite 4, Zeile 29-50; Ansprüche 1-16	1-11,13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in der Recherchebericht gesammelten Veröffentlichung beeinträchtigt wird oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschusses der internationalen Recherche

16. Juli 2002

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Hauck, H

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungen

PCT/EP 02/02263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 05148046 A	15-06-1993	JP 2750790 B2	13-05-1998
DE 19725948 A	24-12-1998	DE 19725948 A1	24-12-1998